

# プラズモニック Ni 触媒を用いた可視光メタンドライリフォーミング Photo-Assisted Dry Reforming of Methane over Plasmonic Ni Photocatalysts Under Visible Light Irradiation

山本旭<sup>1,2,\*</sup>, 高見大地<sup>1</sup>, 伊東洋二<sup>1</sup>, 河原崎 悟<sup>1</sup>, 吉田寿雄<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 京都大学大学院人間・環境学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町

<sup>2</sup> 京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点, 〒615-8520 京都市西京区御陵大原 1-30

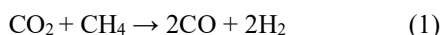
Akira YAMAMOTO<sup>1,2,\*</sup>, Daichi TAKAMI<sup>1</sup>, Yoji ITO<sup>1</sup>, Satoru KAWAHARASAKI<sup>1</sup>,  
and Hisao YOSHIDA<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto, 606-8501, Japan

<sup>2</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB),  
Kyoto University, Kyoto, 615-8520, Japan

## 1 はじめに

メタンドライリフォーミング(DRM, 式1)反応は温室効果ガスである CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> から C1 化学の原料となる合成ガス(CO + H<sub>2</sub>)を製造可能な有用反応である。



これまでに Ni などの金属種が本触媒反応に活性を示すことが報告されているが, 本反応は吸熱反応であるため, 高い転化率を得るためには通常 1073 K 以上の高温が必要である。また, コーキングによる触媒失活が問題になる場合も多い。

一方で, 我々は固体光触媒を用いた DRM 反応を検討しており, 本反応が Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒上で進行することを見出してきた[1]。そこで本研究では, 光触媒を用いた DRM 反応の高効率化を目的として, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上への種々の金属担持を検討した。さらに, その中で高い活性を示した Ni 担持系触媒における Ni 種の XAFS 分析を行った。

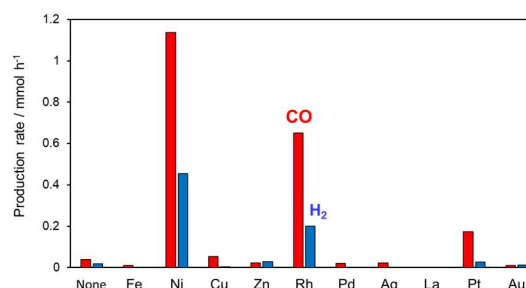
## 2 実験

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上への金属担持は含浸法によって行った。整粒した触媒をガラス製の反応管(2 cm×2 cm)に充填し, 反応の前処理として酸化処理(100% O<sub>2</sub>, 5 ml min<sup>-1</sup>)と還元処理(10% H<sub>2</sub>/Ar, 20 ml min<sup>-1</sup>)を特に記載のない限りは 623 K にて行った。活性試験には CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 1/1/8 の混合ガスを 20 ml min<sup>-1</sup> で反応管に流通させ, リボンヒータにより反応容器の外部温度を 473 K まで加熱しながら側面から 300 W の Xe ランプを用いて照射(250 mW cm<sup>-2</sup>@250 nm, λ > 200 nm)を行った。反応物および生成物の気体の分析には GC-TCD を用いた。

## 3 結果および考察

Fig. 1 に様々な金属種を添加した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒を用いて行った反応温度 473 K における活性試験の結果を示す。金属未担持の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に対して Xe ランプ

にて λ > 200 nm の紫外光を含む光を照射したところ, 活性は低い値となったが, Ni, Rh, Pt を担持した場合には大幅な活性の向上が見られた。また, 暗の中では反応は進行しなかったため, 本反応は光照射により進行していることがわかった。また, いずれの触媒を用いた場合においても, 生成した H<sub>2</sub>/CO 比は 1 より低く, 式1が化学量論的に進行していないことがわかった。これは逆水性シフト反応(CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → CO + H<sub>2</sub>O)が併発しているためであると考えられる。

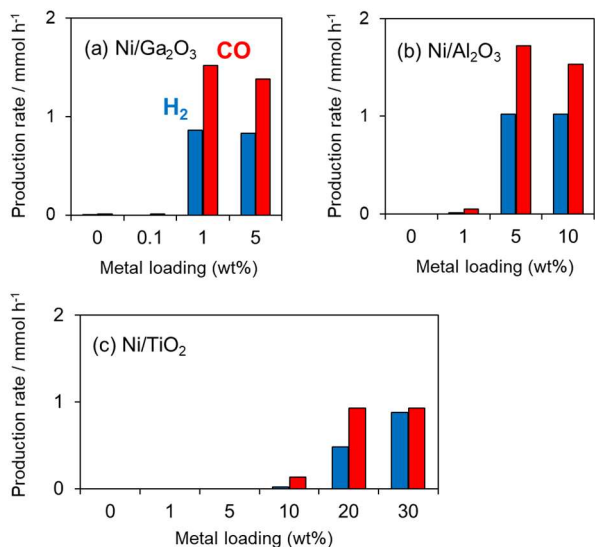


**Fig. 1** Production rates of CO and H<sub>2</sub> in the photo-DRM reaction over various M/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M: metal) at 473 K. Metal loading was 1 wt% as a metal. Before the catalytic activity test, the sample was reduced at 623 K under H<sub>2</sub> (10%)/Ar gas. A 300 W Xe lamp was used without any optical filter.

Ni/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒では, Ni と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の両方が照射光を吸収する可能性があると考えられるため, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を TiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変えた検討を行った(Fig. 2)。Ni の担持量を変化させて活性試験を行ったところ, いずれの場合においても Ni の担持量が十分に高い場合には反応が進行することが分かった。また, 5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合に最大の生成速度が得られた。Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はバンドギャップが十分に大きく照射光は吸収できないため, Ni 種が光を吸収して反応が進行しているものと考えられる。

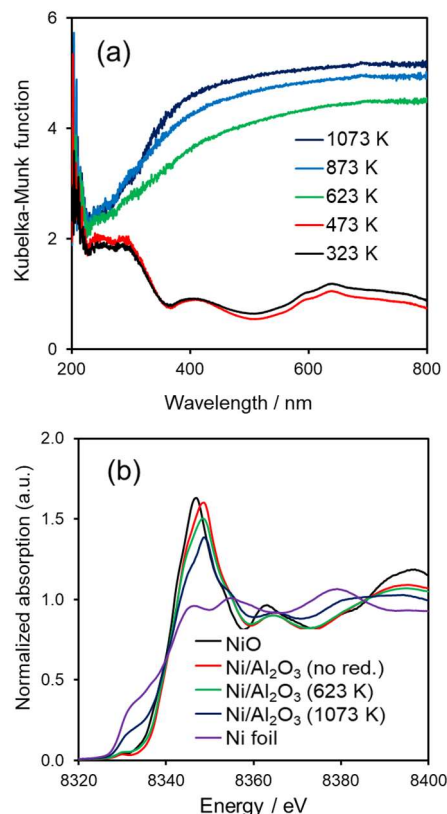
5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて, 光の照射波長の効果について検討した。λ > 200 nm の光を照射した場合は CO および H<sub>2</sub> の生成量はそれぞれ 2.58 mmol h<sup>-1</sup>,

1.73 mmol h<sup>-1</sup>であったが、こちらに対して紫外光を除去するカットオフフィルターを用いてλ > 430 nmの光のみを照射したところ CO および H<sub>2</sub> がそれぞれ 1.87 mmol h<sup>-1</sup>, 1.20 mmol h<sup>-1</sup> で生成し、このとき CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の転化率は 21% と 20% となった。この結果から、本反応は紫外光を含まない光でも進行することがわかった。さらに、前処理の際の水素還元温度を検討したところ、473 K 以下の還元温度では反応は全く進行しなかった。高温での還元処理により本反応に活性な Ni 種が生成したものと推察される。



**Fig. 2** Effect of Ni loading on the activity in the photo-DRM reaction on Ni/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ni/TiO<sub>2</sub> under UV-visible light irradiation without any optical filter at 473 K. Before the catalytic activity test, the sample was reduced at 623 K under H<sub>2</sub> (10%)/Ar gas.

Ni の状態について検討するために、拡散反射 UV-Vis 測定を行ったところ、623 K 以上での高温還元処理により、金属 Ni 由来と考えられる 250 – 800 nm 付近の吸収が増加した。この変化は含浸法で担持後では酸化されていた Ni 種が高温還元により金属 Ni まで還元されたために生じたと考えられる。金属 Ni のものと考えられる吸収が現れる温度は触媒活性を発現する温度と対応しており、金属 Ni 種が活性点となっていることが示唆された。Ni の還元状態について調べるために、XAFS 測定を行ったところ、還元前では NiO と同程度の高さであったホワイトラインが還元処理により減少することがわかった。一方で、1073 K での還元処理後においても金属 Ni とは異なるスペクトルをしていることから Ni の還元は完全には進行していないということがわかった。これらの結果より、一部還元された金属 Ni 種が局在表面プラズモン共鳴により λ > 430 nm の光を吸収し DRM 反応が進行するメカニズムが考えられる[2]。



**Fig. 3** Effect of reduction temperature in the pretreatment on the UV-vis absorption spectra (a) and XANES spectra (b) of the Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample (Ni loading: 5 wt%).

#### 4 まとめ

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持された Ni 触媒がメタンドライリフォーミング反応に高い活性を示すことを見出した。5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では 473 K という低温条件において、高い転化率(CO<sub>2</sub> 転化率: 21%, CH<sub>4</sub> 転化率: 20%)を示した。UV-Vis および XAFS 分析から、金属 Ni 種の光吸収により反応が進行する機構を提案した。

#### 参考文献

- [1] L. Yulianti, H. Itoh, H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **452**, 178.
- [2] H. Liu, T. D. Dao, L. Liu, X. Meng, T. Nagao, J. Ye, *Appl. Catal. B*, 2017, **209**, 183.

\* yamamoto.akira.2a@kyoto-u.ac.jp